

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-009216
 (43)Date of publication of application : 12.01.1989

(51)Int. Cl. C08G 59/34
 C07D303/04
 C07D303/14

(21)Application number : 62-203919 (71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD
 (22)Date of filing : 17.08.1987 (72)Inventor : MURAI TAKAAKI
 SAKAI KATSUHISA

(30)Priority

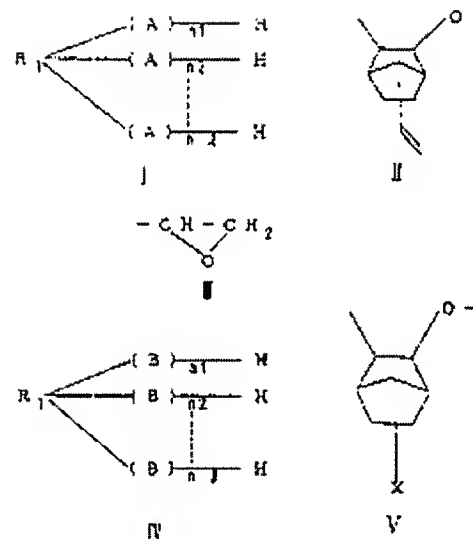
Priority number : 61198131 Priority date : 26.08.1986 Priority country : JP

(54) EPOXY RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an epoxy resin which is excellent in heat resistance, weather resistance and water resistance, by submitting 4-vinylbicyclo[2,2,1]hept-1-ene oxide to a ring opening polymn. in the presence of an org. active hydrogen as an initiator and then epoxidizing the product.

CONSTITUTION: 4-Vinylbicyclo[2,2,1]hept-1-ene oxide is submitted to a ring opening polymn. in the presence of an org. active hydrogen compd. (e.g., trimethylolpropane) as an initiator to give an unsatd. compd. of formula I (where R₁ is an org. compd. residue having 1 active hydrogen atoms; n1Wn1 are each 0.1W100, and their sum is 1W100; 1 is 1W100; A is of formula II). This unsatd. compd. is then reacted with an epoxidizing agent (e.g., peracetic acid) to give an epoxy resin formula IV (where B is of the formula V; X is of the formula III, -CH=CH₂, etc.) contg. at least one group of formula III. This resin is favorably used as a resin for sealing semiconductors.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-9216

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和64年(1989)1月12日

C 08 G 59/34

NHU

6681-4J

C 07 D 303/04

7252-4C

303/14

7252-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 エポキシ樹脂

⑰ 特 願 昭62-203919

⑱ 出 願 昭62(1987)8月17日

優先権主張

⑫ 昭61(1986)8月26日 ⑬ 日本(JP) ⑯ 特願 昭61-198131

⑲ 発 明 者 村 井 孝 明 広島県大竹市玖波4丁目13-5

⑲ 発 明 者 酒 井 勝 寿 広島県大竹市玖波6丁目8-5

⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

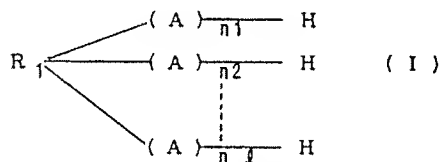
田 糸 田

1. 発明の名称

エポキシ樹脂

2. 特許請求の範囲

一般式(I)で表わされる不飽和化合物をエポキシ化剤と反応させて得られる一般式(II)で表わされるエポキシ樹脂

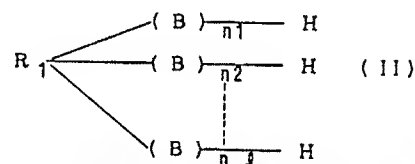
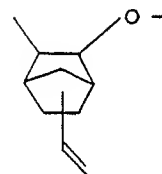


但し、 R_1 は j ケの活性水素を有する有機化合物残基、

n_1, n_2, \dots, n_j は0又は1~100の整数で、その和が1~100である、

j は1~100の整数を表わす、

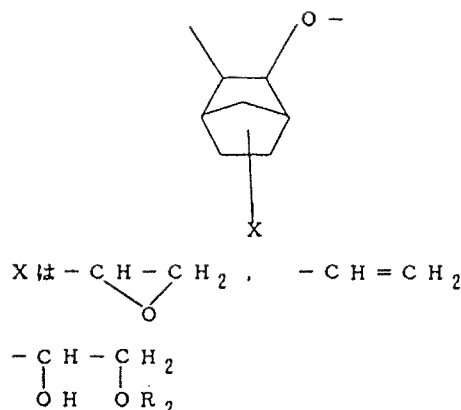
Aは次式で表わされる



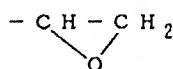
但し、 R_1 は j 個の活性水素を有する有機化合物残基、 n_1, n_2, \dots, n_j は0~100の整数でその和が1~100である、

j は1~100の整数を表わす、

Bは次式で表わされる、



R_2 はH、アルキル基、カーボアルキル基、カーボアリール基のいずれか1つであるが、



を式(II)で表わされた樹脂中に少なくとも1個以上含む。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、耐熱性、耐候性、耐水性に優れた新

塩素を含まず電気特性、耐熱性に優れたエポキシ樹脂としては脂環式エポキシ樹脂がある。

これらは5員環、6員環のシクロアルケニル骨格を有する化合物のエポキシ化反応によって製造されている。

これらの樹脂のエポキシ基は、いわゆる、内部エポキシ基であり、通常、酸無水物による加熱硬化が行なわれているが、反応性が低いためポリアミンによる常温硬化はできない。

そのため脂環式エポキシ樹脂の使用範囲を著しく狭いものにしていく。

脂環式エポキシ樹脂としては(Ⅲ)、(Ⅳ)の構造を有するものが工業的に製造され、使用されている。(以下余白)

規な脂環式エポキシ樹脂に関する。

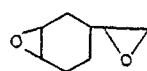
[従来技術]

産業界において現在最も広く使用されているエポキシ樹脂はビスフェノールとエピクロロヒドリンとの反応によって製造される、いわゆる、エービス型エポキシ樹脂である。

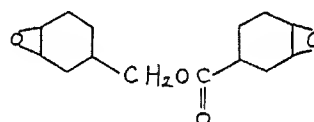
この樹脂は液体から固体まで幅広い製品が得られ、しかもエポキシ基の反応性は高く、ポリアミンで常温硬化できるという利点を有している。

しかしながら、その硬化物は耐水性に優れ、強靱であるという特徴があるにもかかわらず耐候性が悪いこと、耐トラッキング特性など電気的質が悪いこと、熱変形温度が低いことなどの欠点がある。

とくに最近、超LSIなどの封止用樹脂にフェノールやノボラック樹脂とエピクロロヒドリンと反応させたエポキシ樹脂が使用されているが、樹脂中に塩素が数100ppm含まれ、それが電気部品の電気特性を悪くするなどの問題が起きている。



(Ⅲ)



(Ⅳ)

[発明が解決しようとする問題点]

(Ⅲ)はその粘度が非常に低いことゆえに耐熱性エポキシ希釈剤に使用されているが、毒性が強く作業者の皮膚が著しくかぶれるという問題がある。

(Ⅳ)は不純物が少なく、色相が低く、その硬化物の熱変形温度は高いが、エステル結合にもとずく耐水性の悪さが問題となっている。

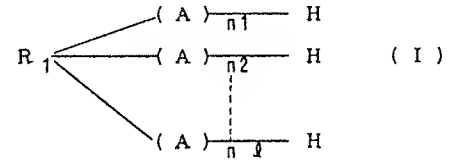
さらに(Ⅲ)、(Ⅳ)はいずれも低粘度のエポキシ樹脂であるためトランスファー成形などの固形エポキシ樹脂の成形システムを適用することができない。

このような背景から特開昭60-166675号公報にてオキシシクロヘキサン骨格を有する新規な脂環式エポキシ樹脂が提案された。

その後、本発明者らはオキシシクロヘキサン骨格の代わりにノルボルネン骨格を導入することにより、より優れた特性を有する脂環式エポキシ樹脂を製造し得ることを見出し、本発明に到達した。
(以下余白)

(発明の構成)

すなわち、本発明は「一般式(I)で表わされる不飽和化合物をエポキシ化剤と反応させて得られる一般式(II)で表わされるエポキシ樹脂

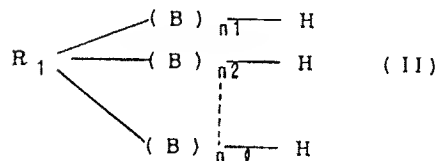
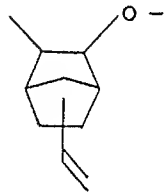


但し、 R_1 は j ケの活性水素を有する有機化合物残基。

n_1, n_2, \dots, n_j は0又は1~100の整数で、その和が1~100である。

j は1~100の整数を表わす。

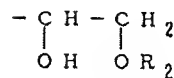
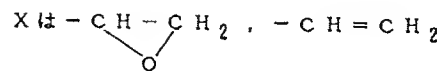
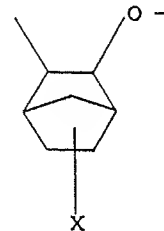
Aは次式で表わされる。(以下余白)



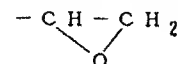
但し、 R_1 は j 個の活性水素を有する有機化合物残基、 n_1, n_2, \dots, n_j は0~100の整数でその和が1~100である。

j は1~100の整数を表わす。

Bは次式で表わされる。(以下余白)



R_2 はH、アルキル基、カーボアルキル基、カーボアリール基のいずれか1つであるが、



を式(II)で表わされた樹脂中に少なくとも1個以上含む」

である。(以下余白)

次に本発明について詳述する。

本発明の(Ⅱ)式で表わされる新規エポキシ樹脂において、 R_1 は活性水素を有する有機物残基であるが、その前駆体である活性水素を有する有機物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1価のアルコールでも多価アルコールでもよい。

例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチ

エニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸あるいはメルカプトプロピオン酸の多価アルコールエステル、例えばエチレングリコールジメルカプトプロピオン酸エステル、トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオン酸、ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、

ロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等がある。

カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。また乳酸、クエン酸、オキシカプロン酸等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

アミン類としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクタールアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフ

ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール等がある。

また、活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和2重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、3-シクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。

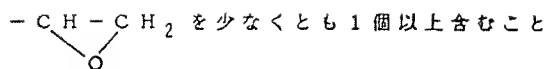
この場合、エポキシ樹脂の一般式(Ⅱ)において不飽和2重結合は全部または1部がエポキシ化された構造ものとなる。

一般式(Ⅱ)における n_1 、 n_2 …… n_j は0または1～100の整数である。

その和が1～100であるが、100以上では融点の高い樹脂となり取り扱いにくく、実際上は使用できるようなものとはならない。

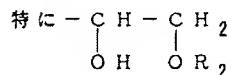
j は1～100までの整数である。

式(Ⅱ)におけるBの置換基Xのうち、



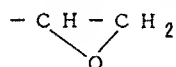
が、必須であるが、 $\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$

が多ければ多い程好ましい。



は少なければ少ない程好ましい。

すなわち、本発明においては、置換基Xは



が主なものである。

本発明の(Ⅱ)式であらわされる新規エポキシ樹脂の製造は、活性水素を有する有機化合物を開始剤にし4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-1-エンオキシドを開環重合させることによって得られるポリエーテル樹脂、すなわち、ビニル基側鎖を有するポリエーテル化合物を過酸等の酸化剤でエポキシ化することによって製造することができる。

0%、好ましくは0.1~5%の範囲で 사용할 ことができる。

反応温度は-70~200℃、好ましくは-30℃~100℃である。

反応は溶媒を用いて行なうこともできる。

溶媒としては活性水素を有しているものは使用することができない。

すなわち、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。

さて、このようにして合成したビニル基側鎖を有するポリビシクロヘプテンオキシド重合体をエポキシ化剤によってエポキシ化し、本発明の式(Ⅱ)の新規エポキシ樹脂を製造することを特徴としている。

エポキシ化剤としては、過酸類およびハイドロパーオキシド類を用いることができる。

過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、

4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-1-エンオキシドはブタジエンとシクロペンタジエンのディールスアルダー反応によって得られる4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-1-エンを過酢酸などによって部分エポキシ化することによって得られる。

4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-1-エンオキシドを活性水素存在下に重合させるときには触媒を使用することが好ましい。

触媒としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類、ピリジン類、イミダゾール類等の有機塩基酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属類のアルコラート類、KOH、NaOH等のアルカリ類、BF₃、ZnCl₂、AlCl₃、SnCl₄等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげることができる。

これらの触媒は出発原料に対して0.01~1

トリフルオロ過酢酸等を用いることができる。

このうち特に過酢酸は工業的に安価に入手可能で、かつ安定度も高く、好ましいエポキシ化剤である。

ハイドロパーオキシド類としては、過酸化水素、ターシャリブチルハイドロパーオキシド、クメンパーオキシド等を用いることができる。

エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。

たとえば過酸の場合、炭酸ソーダなどのアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。

また、ハイドロパーオキシドの場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素とあるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロパーオキシドと使用して触媒効果を得ることができる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。

用いるエポキシ化剤の反応性によって使用でき

る反応温度域は定まる。

好ましいエポキシ化剤である過酢酸については0～70℃が好ましい。

0℃以下では反応が遅く、70℃では過酢酸の分解がおきる。

又、ハイドロパーオキシドの1例であるターシャルブチルハイドロパーオキシド／モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系では同じ理由で20℃～150℃が好ましい。

溶媒は原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用する事ができる。

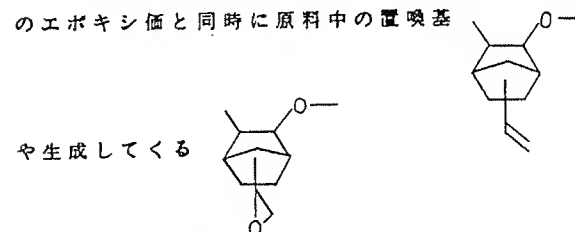
過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物などを溶媒として用いることができる。

不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は不飽和結合をどれくらい残存させたいかなどの目的に応じて変化させることができる。

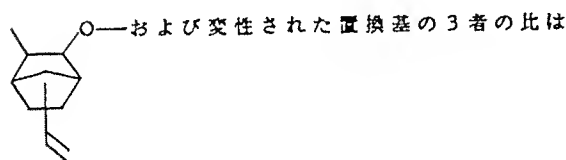
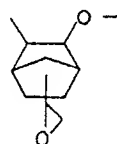
エポキシ基が多い化合物が目的の場合、エポキシ化剤は不飽和基に対して等モルかそれ以上加えるのが好ましい。

ただし、経済性、及び次に述べる副反応の問題から2倍モルを超えることは通常不利であり、過酢酸の場合1～1.5倍モルが好ましい。

エポキシ化反応の条件によってオレフィン結合のエポキシ価と同時に原料中の置換基

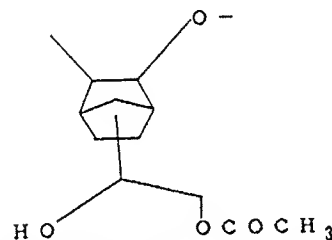


がエポキシ化剤と反応を起こした結果、変性された置換基が生じ、目的化合物中に含まれてくる。目的化合物中の置換基（以下余白）



エポキシ化剤の種類、エポキシ化剤オレフィン結合のモル比、反応条件によって定まる。

変性された置換基はエポキシ化剤が過酢酸の場合、下の様な構造のものが主であり、生成したエポキシ基と副生した酢酸から生じる。（以下余白）



目的化合物は濃縮等の通常の化学工学的手段によって反応粗液から取り出すことができる。

（発明の効果）

このようにして得られた本発明のエポキシ樹脂はフェノールノボラック樹脂やその他の硬化剤によって架橋させることによってその塩素不純物の低さから優れたLSI封止材料として用いることができる。

又コイルの含浸などのエポキシドの従来の用途の代替としても重合度などを自由に調節することにより性能を適合させることができる長所を有している。

更にLEDや半導体の封止材料、塗料などの幅広い用途に適用できる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

合成例

[4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプター1-エンオキシドの合成]

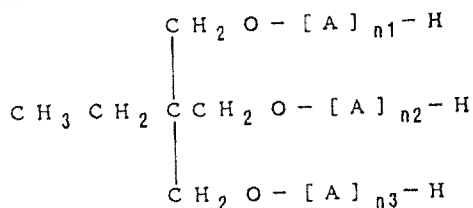
4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプター1-エン1697.4g (14.15モル)を反応器に仕込み、これに過酢酸1075.8g (14.15モル)を酢酸エチル溶液として反応温度を40℃に保って5.5時間に亘って滴下した。過酢酸の仕込み終了後、40℃でさらに1時間熟成した。

得られた反応粗液を蒸留水で良く洗浄した。

有機層を蒸留塔にを用いて精溜することにより透明な液体を得た。

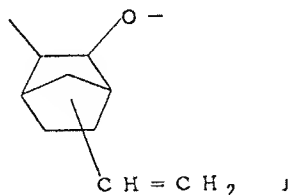
この液体の沸点は25 Torrで91℃であった。生成物の赤外線吸収スペクトルにより分析した結果、810 cm, 1270 cmにエポキシ基の吸収が存在すること、さらに、1640 cm, 1820 cmにビニル基の吸収が残っていること、また、NMRによる解析により下式で示される4-ビニルビ

と、さらには1640 cm⁻¹, 1820 cm⁻¹のビニル基の吸収が残存していること、また、NMRによる解析により本化合物は以下の構造であることが確認された。



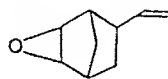
「但し、Aは以下の構造式を表わし、

n1, n2, n3 = 平均5である。



この化合物80gを酢酸エチルに溶解して反応

シクロ[2, 2, 1]ヘプター1-エンオキシドであることが確認された。



実施例

トリメチロールプロパン9.8g (0.073モル)、4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプター1-エンオキシド150g (1.1モル)にBF₃エーテラート13.05g (0.092モル)の酢酸エチル溶液を50℃で混合し、ガスクロマトグラフィー分析で4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプター1-エンオキシドの転化率が99%以上になるまで反応させた。

得られた反応粗液を加えて水洗し、次に有機層を濃縮して粘稠液体を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた810、1270 cm⁻¹のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080、1150 cm⁻¹にエーテル結合による吸収が存在するこ

器に仕込み、これに過酢酸42gを酢酸エチル溶液として2時間にわたって滴下した。

この間反応温度は50℃に保った。

過酢酸の仕込み終了後、50℃でさらに4時間熟成した。

反応粗液に酢酸エチルを追加し、蒸留水で洗い、続いて有機層を濃縮し、粘稠な液体を得た。この化合物はオキシラン酸素含有率が5.77%で赤外線吸収スペクトルで1250 cm⁻¹にエポキシ基による特性吸収が見られた。

さらに1640 cm⁻¹に残存ビニル基による吸収が見られること、さらに3400 cm⁻¹に-OH基、1730 cm⁻¹に-CO-O-基による吸収が見られること、さらに、NMRによる解析により本化合物は一般式(II)の構造(R₂:トリメチロールプロパン残基, f=3, n1, n2, n3=平均5, エポキシ基に酢酸が付加した基を一部含む)ことを確認した。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社

手続補正書(自発)

昭和62年11月25日

特許庁長官 小川 邦夫 殿



1. 事件の表示

昭和62年特許願第203919号

2. 発明の名称

エボキシ樹脂

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住所 大阪府堺市鉄砲町1番地

名称 (290) ダイセル化学工業株式会社

代表者 久保田 美文

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

を

「・・・5-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプト-2-エン・・・」

に修正する。

- (4) 明細書第23頁3行目～4行目, 23頁20行目～24頁1行目, 24頁下から13行目～下から12行目, 24頁下から9行目～下から8行目の

「・・・4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプター-1-エンオキシド・・・」

を

「・・・5-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプト-2-エン・・・」

に修正する。

- (5) 明細書第16頁12行目の

「・・・有機塩基酸・・・」

を

「・・・有機塩基類・・・」

に修正する。

- (6) 明細書第20頁5行目の

5. 補正の内容

- (1) 明細書の第15頁下から6行目～下から5行目, 第16頁1行目～2行目, 第16頁7行目～8行目の

「・・・4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプタン-1-エンオキシド・・・」

を

「・・・5-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプト-2-エン-2-オキシド・・・」

に修正する。

- (2) 明細書第16頁4行目～5行目の

「・・・4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプタン-1-エン・・・」

を

「・・・5-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプト-2-エン・・・」

に修正する。

- (3) 明細書第23頁5行目～6行目の

「・・・4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]

ヘプター-1-エン・・・」

「・・・エボキシ価・・・」

を

「・・・エボキシ化・・・」

に修正する。

- (7) 明細書第21頁下から5行目の

「・・・エボキシ化剤オレフィン」

を

「・・・エボキシ化剤とオレフィン」

に修正する。